

(11)Publication number:

11-340101

(43) Date of publication of application: 10.12.1999

(51)Int.CI.

H01G 9/038

(21)Application number: 10-162970

(71)Applicant: TOKIN CORP

(22)Date of filing:

26.05.1998

(72)Inventor: KIKUCHI KAZUYO

# (54) ELECTROLYTE FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise the withstand voltage of an electrolyte for electric double layer capacitor by using the derivative of  $\gamma$ -butyrolactone containing one or more ethyl groups which are electron donating substituent groups introduced to its a, $\beta$ -, or  $\gamma$ -position as the solvent of the electrolyte.

SOLUTION: An electrolyte for driving electric double layer capacitor is composed of an organic solvent-based electrolyte prepared by dissolving an electrolytic salt in an organic solvent and contains  $\gamma$ -butyrolactone containing one or more ethyl, groups introduced to its a-, $\beta$ -, or  $\gamma$ -position as the organic solvent. An electric double layer capacitor uses the electrolyte. When this electrolyte is used, the electron density of carbon becomes higher in the 'COOH' part of the electrolyte and hydrolytic reactions are suppressed, resulting in a higher oxidative destruction potential. When one or more ethyl groups are contained, however, the effect of the electrolyte does not change even when the other substituent group is a methyl group or butyl group. It is also possible to mix sulfolane, etc., in the derivative of  $\gamma$ -butyrolactone used as the solvent of the electrolyte.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-340101

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.\*

餞別記号

H 0 1 G 9/038

FΙ

H01G 9/00

301D

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 4 頁)

(21)出願番号

(22) 出願日

特願平10-162970

平成10年(1998) 5月26日

(71)出願人 000134257

株式会社トーキン

宫城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 菊池 和世

宫城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用電解液及び電気二重層キャパシタ

(57) 【更約】

【課題】 耐電圧が高い電気二重層キャパシタ用電解液 及びそれを用いた容量の大きい電気二重層キャパシタを 提供すること。

【解決手段】 電解質塩を有機溶媒に溶解した有機溶媒 系電解液であって、前記有機溶媒としてγープチロラク トンの誘導体を含有する電気二重層キャパシタ用電解 遊

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩を有機溶媒に溶解した有機溶媒 系電解液であって、前記有機溶媒としてγーブチロラク トンの誘導体を含有することを特徴とする電気二重層キ ャパシタ用電解液。

【請求項2】 前記γープチロラクトンの誘導体は、ラクトン環上のα位、β位、またはγ位の炭素にエチル基を一つ以上有することを特徴とする請求項1記載の電気 二重層キャパシタ用電解液。

【請求項3】 請求項1または2記載の電解液を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタを駆動するために用いられる有機溶媒系電解液及びそれを用いた電気二重層キャパシタに関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタ用電解液に は、水系電解液と有機溶媒系電解液の二種類があるが、 一般に有機溶媒系電解液の方が電位窓が広く、多く用い られている。

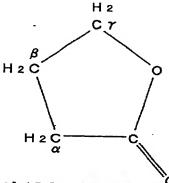
【0003】有機溶媒系電解液は、主溶媒としてγープチロラクトンやプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、N, Nージメチルホルムアミド等が用いられ、そしてこれに支持電解質としてテトラフルオロほう酸テトラエチルアンモニウム等の有機酸塩、または無機酸塩を加えたものが多く用いられている。特に、主溶媒としてγープチロラクトンを用いた場合、電位窓は他のカーボネート系溶媒よりも大きくなり、かつ温度特性も良好である。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、主溶媒としてッープチロラクトンを用いた電解液においては、極微量の水が存在するだけでなく化1に示すラクトン環の一COO一部分が加水分解を起こし、そしてこれによって電解液の酸化電位が著しく低下するという問題点を有していた [M. Ue, K. Ida, S. Mori, J. Electrochem. Soc., 141, 2989 (1994)]。

[0005]

【化1】



【0006】本発明は、上記の問題点を解決し、耐電圧 が高い電気二重層キャパシタ用電解液及びそれを用いた 容量の大きい電気二重層キャパシタを提供することにあ る。

### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者は、より耐電圧の高い電解液の開発を目的として鋭意努力した結果、電解液溶媒として使用されていなかったα位、β位、またはγ位に電子供与性置換基であるエチル基を一つ以上導入したγープチロラクトンの誘導体を使用することにより、一COO一部分の炭素の電子密度が高くなり、加水分解反応を抑制することができるとともに、酸化分解電位を高めることができることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、電解質塩を有機溶媒に溶解した有機溶媒系電解液であって、前記有機溶媒として γープチロラクトンの誘導体を含有する電気二重層キャパシタ用電解液である。

【0009】また、本発明は、前記γープチロラクトンの誘導体が、ラクトン環上のα位、β位、またはγ位の 炭素にエチル基を一つ以上有する上記の電気二重層キャパシタ用電解液である。

【0010】また、本発明は、上記の電解液を用いた電気二重層キャパシタである。

#### [0011]

【発明の実施の形態】本発明は、電解質塩を有機溶媒に 溶解した有機溶媒系電解液であって、有機溶媒としてα 位、β位、またはγ位にエチル基を一つ以上導入したγ ープチロラクトンを含有する電気二重層キャパシタ駆動 用電解液及びそれを用いた電気二重層キャパシタであ る。

【0012】上記構成の電気二重層キャバシタ用電解液によれば、一COO一部分の炭素の電子密度が高くなり、加水分解反応が抑制され酸化分解電位を高めることができる。ただし、エチル基が一つ以上含有されていれば、他の置換基はメチル基やプチル基であっても、その効果は変わらない。

【0013】本発明の有機溶媒系電解液の溶媒には、も ちろんγープチロラクトンの誘導体に他の既知の溶媒を 混合して用いることができる。ただし、その場合、本発明のγープチロラクトンの誘導体と相溶性を有し、電解液としての機能を阻害しないものでなくてはならない。たとえば、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、N、Nージメチルホルムアミド、アセトニトリル、スルホラン等が挙げられる。混合溶媒の場合には、γープチロラクトンの誘導体の含有量は、本発明の効果を十分に発揮するために、50wt%以上、100wt%以下が望ましいが、特に、これに限定されるものではない。

【0014】本発明の電解液の溶質については、特に限定されるものではなく、一般的に有機溶媒系電解液の電解質として使用されるもの、たとえば、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロほう酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロりん酸テトラブチルアンモニウム等が挙げられる。

【0015】本発明の有機溶媒系電解液の溶質濃度は、好ましくは0.3mol/l以上、1.5mol/l以下である。溶質濃度が低すぎる場合、電荷を移動させるイオン量が少ないために、電解液としての機能が不十分になる。また、高すぎても電解液の粘度が高くなるために、伝導度が低下し、内部抵抗増大の一因となる。

[0016]-

【実施例】以下に、実施例、比較例を用いて本発明を具体的に説明する。

【0017】(実施例1) テトラフルオロほう酸テトラエチルアンモニウムをαーエチルーγープチロラクトンに濃度0.5mol/1となるように溶解して、本発明の電解液を調製した。

【0018】この電解液を用い、参照極として銀・塩化 銀電極、対極としてグラッシーカーボン電極、作用極と してグラッシーカーボン電極を用いて、乾燥窒素雰囲 気、25℃のグローブボックス内において、10mV/ secで電位を掃引して電流-電位曲線を得た。この電流-電位曲線から電解液の酸化分解電位、還元分解電位 を測定し、電位窓を求めた。

【0019】(実施例2) $\alpha$ -エチルー $\gamma$ -ブチロラクトンのかわりに、 $\beta$ -エチルー $\gamma$ -ブチロラクトンを用いて実施例1と同様に電解液を調製し、酸化分解電位、還元分解電位、電位窓の測定を行った。

【0020】(実施例3) α-エチル-γ-ブチロラクトンのかわりに、γ-エチル-γ-ブチロラクトンを用いて実施例1と同様に電解液を調製し、酸化分解電位、遠元分解電位、電位窓の測定を行った。

【0021】(実施例4) $\alpha$ -エチルー $\gamma$ -ブチロラクトンのかわりに、60 w t %の $\alpha$ -エチルー $\gamma$ -ブチロラクトンと 40 w t %のプロピレンカーボネートとを混合したものを用いて実施例1と同様に電解液を調製し、酸化分解電位、還元分解電位、電位窓の測定を行った。

【0022】(実施例5) $\alpha$ -エチルー $\gamma$ -ブチロラクトンのかわりに、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ジエチルー $\gamma$ -ブチロラクトンを用いて実施例1と同様に電解液を調製し、酸化分解電位、還元分解電位、電位窓の測定を行った。

【0023】 (実施例6)  $\alpha$  - x + y - y + y

【0024】(比較例1) α-エチル-γ-ブチロラクトンのかわりに、プロピレンカーボネートを用いて実施例1と同様に電解液を調製し、酸化分解電位、還元分解電位、電位窓の測定を行った。

【0025】(比較例2) α-エチルーγ-ブチロラクトンのかわりに、γ-ブチロラクトンを用いて実施例1と同様に電解液を調製し、酸化分解電位、還元分解電位、電位窓の測定を行った。

【0.026】以上の結果を表1に示す。

[0027]

(表1)

	還元分解電位 (V)	酸化分解電位 (V)	確位窓 (V)
実施例1	-3.0	4.7	7.7
実施例2	-3.0	4.5	7.5
実施例3	-2.9	4.5	7.4
実施例4	-2.7	4.6	7.3
実施例5	-3.1	4.6	7.7
		<del></del>	

実施例 6	-3.0	4.6	7.6
比較例1	-2.8	3.4	6.2
比較例2	-2.7	2.7	5.6

【0028】表1から明らかなように、本発明のアープ チロラクトンの誘導体を含有する実施例1,2,3, 4,5,6は、比較例1,2の電解液と比較して、電位 窓が広いため、耐電圧が高い。従って、電気二重層キャ パシタに用いたときに容量の大きなものが得られる。 [0029]

【発明の効果】本発明によれば、上記の問題点を解決 し、耐電圧が高い電気二重層キャパシタ用電解液及びそ れを用いた容量の大きい電気二重層キャパシタを提供す ることができた。